

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

SERVICES

INSIDE DEL

[Log Out](#) | [Work Files](#) | [Saved Searches](#) | [My Account](#) | [Products](#)

Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: [Create new](#)

View: [INPADOC](#) | **Jump to:** [Top](#) **Go to:** [Derwent...](#)

Title: **JP4173082A2: PRODUCTION OF HOP EXTRACT AND HOP EXT OBTAINED BY THE SAME METHOD**

Country: JP Japan
Kind: A

Inventor: OGASAWARA JOJI;
 ONO MIYOKO;
 HAMAYA KAZUHIRO;
 TAKAHASHI SHOICHI;

Assignee: SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD
 SUNTORY LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1992-06-19 / 1990-11-06

Application Number: JP1990000300376

IPC Code: C12C 9/02; B01D 11/00;

Priority Number: 1990-11-06 JP1990000300376

Abstract:



PURPOSE: To sanitarly and economically obtain a high quality by extracting dried hops with CO2 in a subcritical or supercritical state prepared by drying.

CONSTITUTION: Pulverized raw material hop pellets, etc., are charged to an extraction vessel 4. On the other hand, CO2 compressed to 60-400kg/cm2 with a compressor 2 us passed through a heat exchanger 3 and heated to 25-100°C. The resultant CO2 with 1000ppm moisture content in a dried and subcritical or supercritical state is then introduced into the extraction vessel 4 to extract the raw material hops. The resultant CO2 containing the obtained extract is subsequently passed through a pressure reducing valve 5 and decompressed to separate the CO2 in a separation vessel 6. Thereby, the objective hop extract with hardly any resin deterioration products is produced. The separated CO2 is then introduced into a drying vessel 7, dried and cooled with a condenser 8 to provide CO2 with 1000ppm moisture content. The prepared CO2 is passed through the compressor 2 and circulated for use.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

INPADOC None **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)

Legal Status: [Show 14 known family members](#)

Other Abstract Info: DERABS C92-160455



⑫ 公開特許公報(A)

平4-173082

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月19日

C 12 C 9/02
B 01 D 11/008828-4B
6525-4D

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ホップエキスの製造法および該方法により得られるホップエキス

⑯ 特 願 平2-300376

⑰ 出 願 平2(1990)11月6日

⑱ 発 明 者 小 笠 原 謙 二 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番23号 住友精化株式会社大阪本社内

⑲ 発 明 者 小 野 美 代 子 大阪府三島郡島本町大字山崎1023-1 サントリー株式会社技術開発センター内

⑳ 発 明 者 浜 谷 和 弘 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 住友精化株式会社大阪本社内

㉑ 発 明 者 高 橋 昌 一 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社第1研究所内

㉒ 出 願 人 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

㉓ 出 願 人 サントリー株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

㉔ 代 理 人 弁理士 細田 芳徳 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ホップエキスの製造法および該方法により得られるホップエキス

2. 特許請求の範囲

- (1) 乾燥ホップ類より、二酸化炭素を循環使用してホップエキスを抽出する方法において、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を用いることを特徴とする、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造法。
- (2) 乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素が、1000ppm以下の水分を含有するものである請求項(1)記載の製造法。
- (3) 乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素が、圧力60~400 kg/cm²、温度25~100℃である請求項(1)記載の製造法。
- (4) ホップエキスを抽出し、分離した後の二酸化炭素を乾燥槽に流通させて回収し、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素として、循環使用することを特徴とする請求項(1)、(2)又

は(3)記載の製造法。

- (5) 請求項(1)~(4)記載の製造法により得られる、樹脂劣化生成物の少ないホップエキス。

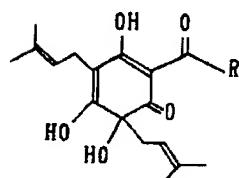
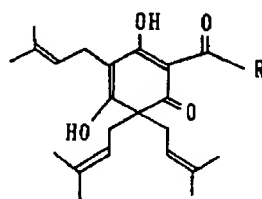
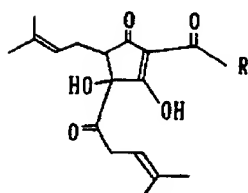
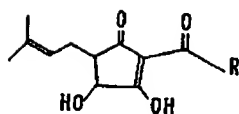
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

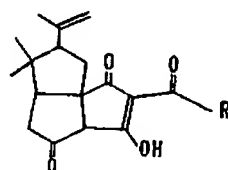
本発明は、ホップエキスの製造法に関するものである。さらに詳しくは、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を抽剤に用いる、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造法および該方法により得られるホップエキスに関する。(従来技術)

ビールの主原料の一つであるホップは、ビールに独特の芳香と爽快な苦みを付与するために用いられる。ホップを発酵工程に先立って麦汁と共に煮沸することにより、芳香を付与する精油成分の抽出と、爽快な苦味を付与する苦味成分の抽出と、引き続いて熱異性化反応が生じ、独特のホップの香味を持つ麦汁が出来上がる。上記の方法において、苦味成分、例えばホップの軟樹脂の主成分の一部である α -酸(構造式1)は、麦汁煮沸中に、

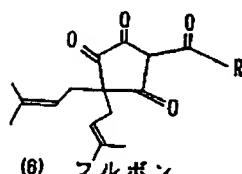
イソ- α -酸（構造式 3）を主体とする水溶性の苦味成分へと異性化し、ビールに爽快な切れの良い苦味を与える。なお、ホップ軟樹脂の主成分の一部である β -酸（構造式 2）は水溶性が極めて低く、そのため麦汁への抽出移行は、極めて少ない。

(1) α -酸(2) β -酸(3) イソ- α -酸

(4) フムリン酸



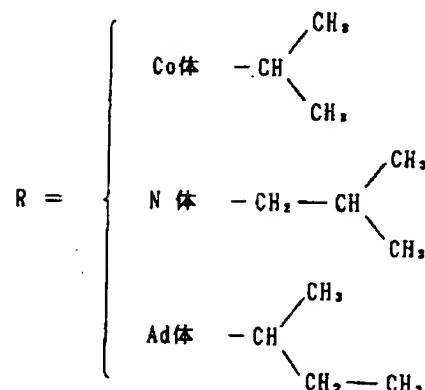
(5) トリシクロデヒドロイソフムロン



(6) フルボン

（式中、R は前記に同じ）

これらの樹脂劣化生成物がビール中に混入した場合、ビールの品質に悪影響を与える。これらの樹脂劣化生成物はホップの乾燥工程、加工工程、保存環境等によって生成度合が左右され、その生成機構、ビールの品質への影響については本発明者らによって既に詳細に検討されている（M. Ono, Y. Kakudo, R. Yamamoto, K. Nagami, and J. Kumada, J. Amer. Soc. Brew. Chem., Vol. 45 P61-69, 1987）。



しかしながら、ホップは年間を通じて収穫することが困難なため、収穫後乾燥させ全形ホップ、又はさらに加工して、ホップ末、ホップペレット等の形で貯蔵されたものを使用しなければならない。しかし、ホップは非常に酸化反応を受けやすく、ホップ軟樹脂の主成分である α -酸、 β -酸が酸化されると、それにより生成された樹脂劣化生成物（たとえば、構造式 4、5、6）は水溶性が高いため、麦汁中に抽出移行し、ビール中へもそのほとんどが移行する。

以上のように、ホップは酸化されやすく、酸化されるとビールに悪影響を与えるため、乾燥及び加工工程での脱気、厳密な温度管理が要求され、貯蔵する場合には、大規模な冷蔵設備を備えた貯蔵庫が必要であり、その管理も厳密に要求される。

一方、ホップから有用成分のみを有機溶剤を用いて抽出し、ホップエキスとして使用方法がある。この場合には、ホップエキスとして濃縮された形で貯蔵するため、取り扱いも容易であり貯蔵に必要なスペースを削減できるという利点があるが、有機溶剤を用いる抽出方法には以下に示す様々な問題点がある。

1) ビールの香味にとって有用成分の他に、硬樹脂、タンニン、脂肪、ワックスおよびクロロフィルなどの色素成分までが抽出されるために、製品エキスの色調が悪くなり、これらのエキスを使用したビールは、雑味が多く、爽快感が劣る場合がある。

2) 人体に対して害のある溶剤が完全に留去されず残留するおそれがある。

3) 溶剤の留去時に、芳香成分が散逸し、また、加熱により樹脂劣化生成物が増加する。

〔発明が解決しようとする課題〕

これに対し、残留溶剤の問題がなく、天然物から有用成分を効率よく抽出することのできる方法として二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出法（西独特許公報2127618号）が知られている。例えば、上記の方法をホップに適用した例としては、特公昭48-44864号、特公平1-41375号、USP4104409、USP4344978等が知られている。

しかしながら、前記先行技術においては、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造を目的としたものではなく、単なる二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出法、あるいはタンニン含有量の少ないホップエキスの製造方法等が開示されているに過ぎない。

本発明者らは上記方法を応用して、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスを抽出するために亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を用いることを試みた。

いホップエキスを、芳香成分を損失することなく、経済的に効率よく製造することは困難であった。

従って、本発明の目的は、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を用いることによる、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造法および該方法により得られるホップエキスを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記した状況に鑑み、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造法について、鋭意研究を行った。

その結果、亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を用いて抽出を行った場合、二酸化炭素中の水分と樹脂劣化生成物の抽出量との間に相関関係があり、水分の存在が、樹脂劣化生成物の二酸化炭素に対する溶解度に影響を及ぼしていることを見出した。

すなわち、二酸化炭素中に含まれる水分の存在が樹脂劣化生成物のうちの一部の成分の二酸化炭素に対する溶解度を高める働きをしていることを

しかしながら、ホップエキスを抽出分離した後の二酸化炭素を循環再使用した場合には、樹脂劣化生成物の一部も同時に抽出されるため、所期の目的を達成できないことが判明した。一方、ホップエキスを抽出、分離した後の二酸化炭素を循環再使用せずに、大気放出すれば、ホップエキスと同時に抽出される樹脂劣化生成物の量は少なくできるが、たえず新しい二酸化炭素を用いるためには莫大な量を必要とし、ホップエキスの製造法としてはきわめて経済的でない。さらに二酸化炭素の大気放出に伴い、ホップ特有の芳香成分の散逸という重大な問題点もある。

また、分離条件を細かく設定し、目的とする成分のみ、例えば軟樹脂、精油のみを分離させる、もしくは、樹脂劣化生成物のみを分離して除去するといった方法を採用することもできるが、装置が複雑となり、工程の管理も繁雑で、経済的、操作的な面から好ましくない。

上記のように、従来技術の方法によっては、多くの有用成分を含み、かつ樹脂劣化生成物の少な

知り、二酸化炭素中に含まれる水分を少なくすることによって樹脂劣化生成物の抽出を抑制できることを見出し、本発明に到達した。

ここにおいて二酸化炭素中の水分とは、二酸化炭素そのものに元来含まれていた水分が微量であるため、大部分は、二酸化炭素が原料のホップと接触したことにより二酸化炭素中に移行した水分である。従って、二酸化炭素を循環使用してホップエキスを抽出する場合、二酸化炭素中に含まれる水分は、その大半がホップ中の水分に由来する。

通常、原料のホップとしては乾燥ホップ類が用いられ、その中には5～20%の水分が含まれているため、水分の低減を問題とするならば、原料ホップの乾燥度の向上が容易に考えられるところである。しかし、通常の乾燥度以上に乾燥しようとするならば、経済的でなければかりか、芳香成分を損失する、熱による樹脂劣化生成物の増加を伴う、あるいは保存中に空気中の水分を吸収しやすくなる、などの理由から好ましい方法ではない。

従って、二酸化炭素中の水分を低減させるため

には循環使用する二酸化炭素を乾燥剤と接触させ、その中に含まれる原料の乾燥ホップから移行した水分を除去する方法が、簡単であり経済的である。

本発明は、かかる知見のもとになされたものであり、その要旨は、

- (1) 乾燥ホップ類より、二酸化炭素を循環使用してホップエキスを抽出する方法において、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を用いることを特徴とする、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスの製造法、および
- (2) 前記(1)記載の製造法により得られる、樹脂劣化生成物の少ないホップエキス、に関するものである。

前記したように乾燥ホップ中に含まれる水分は5~20%であり、乾燥した二酸化炭素を用いてホップエキスを抽出すると、エキスとともに水分も抽出される。このとき二酸化炭素中の水分の含有量は、二酸化炭素の循環量、抽出温度等抽出条件を変えることによって適宜調節することができるが、通常1000~5000ppmである。

しかし、形態のみならず、原料ホップの種類、品質等も、得られるホップエキスの品質にひいてはビールの品質に大いに影響を与えるため、目的に応じた原料を予め選択しなければならない。

本発明において抽剤として用いる亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素は、不燃性、無害、低廉でありしかも臨界温度が31.3℃、臨界圧力が72.9気圧であって、取扱いが容易であるうえに、超臨界状態の流体は、液体に近い密度とガス体に近い大きな拡散係数を有し、この特性のゆえに種々の化合物を速やかにかつ大量に収率よく抽出できる。しかも、僅かな圧力、温度の変化によって、抽剤との分離も容易であるうえ、二酸化炭素特有の利点として、静菌ないし殺菌効果までが期待できるので人体に無害であるだけでなく衛生的である等特に食品、医薬品への利用に適し、本発明の目的物であるホップエキスの取得には好ましく用いられる。

乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を抽剤として用いる場合の抽出槽内の二酸化

抽出工程を経た後の二酸化炭素は、ホップエキスを分離後、乾燥剤と接触し水分を除去するのであるが、二酸化炭素中の水分含有量が少ない程ホップエキスと同時に抽出される樹脂劣化生成物の量も少なくなるため、できるだけ水分含有量を少なくすることが必要である。この場合、乾燥剤と接触後の二酸化炭素の水分含有量が1000ppm以下好ましくは、500ppm以下として、亜臨界または超臨界状態で抽出を行えば、樹脂劣化生成物が実質的に含まれないか又はその含有量が著しく低減された高品質のホップエキスを得ることができる。水分含有量が1000ppmを越える場合は、樹脂劣化生成物低減の効果は現れず、乾燥剤との接触を行わずに二酸化炭素を循環使用した場合と実質的に同一の結果となる。

本発明で原料に用いる乾燥ホップ類としては、通常の乾燥法により乾燥した全形ホップ、ホップ末あるいはペレット化したホップおよびその粉砕物等種々のものがあるが、抽出効率を考えれば、粉砕した状態で用いるのが有利である。

炭素の圧力は、通常60~400 kg/cm²、好ましくは、100~350 kg/cm²、温度は通常25~100℃、好ましくは30~70℃の範囲に保って抽出することが必要である。上記圧力および温度が上限値より高すぎると装置費がかさみ経済的でなくなり、また、下限値より低すぎると、効率的なホップエキスの抽出が行えないからである。

また分離槽における分離条件は圧力20~150 kg/cm²、好ましくは30~100 kg/cm²、温度25~100℃、好ましくは30~70℃の範囲に保って分離するとよい結果が得られる。また、分離圧力、分離温度等を経時的に変化させるあるいは分離を多段で行なう等分離条件を種々変化させることにより、樹脂劣化生成物を含まず選択的に特定の成分を得ることも可能である。

乾燥剤と二酸化炭素の接触は、抽出物であるホップエキスを分離した後、抽出槽に二酸化炭素が再び導入される前に乾燥剤を充填した槽を設け、二酸化炭素を流通させる方法が効率的かつホップエキスに対する影響が少なく好適である。

ここでいう乾燥剤とは、一般に知られている種々の乾燥剤が使用できる。例えばシリカゲル、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、吸水性樹脂（たとえばアクアキープ；住友精化㈱製）、多孔性物質（たとえばモレキュラーシーブ）等であるが、なかでもシリカゲル、塩化カルシウム、モレキュラーシーブ等は、入手もし易く、経済的であり、食品衛生上の観点からも好ましく用いられる。

本発明の製造法によりホップエキスを抽出した場合、樹脂劣化生成物の少ないホップエキスが得られるが、ここで樹脂劣化生成物の少ないとは樹脂劣化生成物を実質的に含まない場合をも含めたものであり、通常の乾燥ホップ類を原料とする場合には、後述の実施例で示すように樹脂劣化生成物を実質的に含まない程の効果が得られる。また、故意に樹脂劣化生成物を大量に生成させた劣化ホップペレットを用いた場合でもホップエキスに同伴して抽出される樹脂劣化生成物はごくわずかである。

うにして、抽剤として使用される亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素は、水分が除去（1000 ppm 以下）され、乾燥した二酸化炭素として循環使用される。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例、比較例及び試験例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何等制限されるものではない。

実施例 1

第1図に示した内容積2ℓの抽出槽4を用いてホップエキスの抽出を行った。

すなわち、一般にビールの製造に用いられているホップペレット（水分約10%含有）を粉砕したもの702gを抽出槽に充填し、超臨界状態の二酸化炭素を用いて抽出槽圧力230 kg/cm²、抽出槽温度40℃、分離槽圧力50 kg/cm²、分離槽温度40℃の条件でホップエキスの抽出分離を行った。分離槽を出た二酸化炭素は、シリカゲル500gを充填した乾燥槽を通過させることにより水分を除去した後、循環使用した。

以下に本発明において、乾燥した亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素を抽剤として用いた場合の実施態様の一つをフローシートに基づいて説明する。

第1図は乾燥槽7を分離槽6の後に設置した場合の例である。

第1図において、二酸化炭素ホルダー1より、圧縮機2を用いて所定の圧力まで圧縮した二酸化炭素を熱交換器3を通して所定の抽出温度まで加温し、亜臨界状態または超臨界状態で抽出槽4へと導入する。抽出槽4には、あらかじめ原料の乾燥ホップ類を仕込んでおく。

亜臨界状態または超臨界状態の二酸化炭素による抽出を行った後、抽出物を含んだ二酸化炭素を減圧弁5を通して減圧し、分離槽6に導き抽出物を二酸化炭素から分離する。抽出物を分離した後の二酸化炭素は乾燥槽7に導かれ、充填された乾燥剤によって二酸化炭素中の水分が除去される。乾燥された二酸化炭素は、コンデンサー8で冷却液化され圧縮機2を経て循環使用される。このよ

乾燥槽通過後の二酸化炭素中の水分は、150ppmであった。

約5時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において淡緑色のホップエキス102.3gを得た。抽残ホップペレットは569.2gであった。

使用したホップペレット及び得られたホップエキスの主要成分及び樹脂劣化生成物を液体クロマトグラフにより分析し、表1に示した結果を得た。

液体クロマトグラフによる分析は、小野らの方法によって行った（M. Ono, Y. Kakudo, K. Nagami, and J. Kumada, J. Amer. Soc. Brew. Chem., Vol. 45 P70 ~ 76, 1987）。また、樹脂劣化生成物のunitsは、内部標準のピーク面積に対する樹脂劣化生成物群のピーク面積比で示した。

その結果、得られたホップエキス中に樹脂劣化生成物は検出されなかった。

なおビール製造においては、前述したように、ホップ中の α -酸が麦汁煮沸中に異性化してイソ α -酸となりビールに爽快な苦味を与えるため、ホップの使用量は、ホップ中の α -酸含量から決

定されることがほとんどである。ホップ中の樹脂劣化生成物はほとんど全てビールに移行するので、 α -酸 g 当りの樹脂劣化生成物量を換算し、表 1 に併記した。ビールの苦味品質にとっては、この α -酸 g 当りの樹脂劣化生成物量が小さいほど、良いことになる。

(以下余白)

表 1

No	使用したホップ中の主要成分					得られたホップエキス中の主要成分					各成分の回収率		
	総重量 (g)	α -酸 (g)	β -酸 (g)	樹脂劣化生 成物(unit)	α -酸 g 当りの樹脂 劣化生成物(unit)	総重量 (g)	α -酸 (g)	β -酸 (g)	樹脂劣化生 成物(unit)	α -酸 g 当りの樹脂 劣化生成物(unit)	α -酸 (%)	β -酸 (%)	樹脂劣化生 成物 (%)
実施例 1	702	38.9	39.5	3.70×10^4	9.5×10^4	102.8	38.7	39.4	ND	—	99.5	99.7	—
実施例 2	669	37.1	37.7	3.53×10^4	9.5×10^4	93.7	37.0	37.7	ND	—	99.7	100	—
実施例 3	680	37.7	38.3	3.58×10^4	9.5×10^4	85.2	37.5	38.2	ND	—	99.5	99.7	—
実施例 4	633	35.1	35.6	3.34×10^4	9.5×10^4	82.9	35.0	35.5	ND	—	99.7	99.7	—
実施例 5	656	36.3	36.9	3.46×10^4	9.5×10^4	84.0	36.1	36.7	1.23×10^4	3.4×10^4	99.4	99.5	0.36
実施例 6	403	6.1	5.8	2.93×10^4	48.0×10^4	21.3	6.1	5.8	1.08×10^4	1.8×10^4	100	100	3.7
比較例 1	683	37.8	38.5	3.60×10^4	9.5×10^4	88.3	37.8	38.5	1.33×10^4	3.5×10^4	100	100	36.9
比較例 2	398	6.0	5.7	2.90×10^4	48.3×10^4	20.8	6.0	5.7	1.25×10^4	20.8×10^4	100	100	43.1

(ND: 検出されない)

実施例 2

実施例 1 においてホップペレット粉碎物の量を 669 g とし、また乾燥槽にシリカゲルに代えて塩化カルシウム 500 g を用いた以外は同じ条件にしてホップエキスの抽出分離を行った。乾燥槽通過後の二酸化炭素中の水分は 278ppm であった。

約 5 時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において淡緑色のホップエキス 93.7 g を得た。抽残ホップペレットは 532.6 g であった。

実施例 1 と同様に使用したホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表 1 に示した結果を得た。その結果、ホップエキス中に樹脂劣化生成物は検出されなかった。

実施例 3

実施例 1 においてホップペレット粉碎物の量を 680 g とし、超臨界状態の二酸化炭素を用いてホップエキスの抽出分離を行った。但し、抽出槽圧力 150 kg/cm²、抽出槽温度 50℃、分離槽圧力 45 kg/cm²、分離槽温度 40℃ とした。分離槽を出た二酸化炭素は、シリカゲル 500 g を充填した乾燥槽を通過することにより、水分を除去した後、循環使用した。

ホップエキス中に樹脂劣化生成物は検出されなかった。

実施例 5

実施例 2 において乾燥槽の塩化カルシウムの量を 200g とした以外は同じ条件でホップエキスの抽出分離を行なった。循環使用した二酸化炭素中の水分は 780ppm であり、分離槽において淡緑色のホップエキス 84.0 g を得た。抽残ホップペレットは 540.3 g であった。使用したホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表 1 に示した結果を得た。その結果、ホップペレット中に存在していた樹脂劣化生成物のうち、0.36% がホップエキスに同伴して抽出されたに過ぎなかった。

比較例 1

実施例 1 においてホップペレット粉碎物の量を 683 g とし、乾燥槽に何も充填しない以外は同じ条件でホップエキスの抽出分離を行った。循環使用した二酸化炭素中の水分は 1250ppm であった。約 5 時間二酸化炭素を流通した後、分離槽におい

て淡緑色のホップエキス 88.3 g を得た。抽残ホップペレットは 580.3 g であった。

乾燥槽通過後の二酸化炭素中の水分は 125ppm であった。約 5 時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において淡緑色のホップエキス 85.2 g を得た。抽残ホップペレットは 559.8 g であった。実施例 1 と同様に使用したホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表 1 に示した結果を得た。その結果、ホップエキス中に樹脂劣化生成物は検出されなかった。

実施例 4

実施例 1 において乾燥槽のシリカゲル充填量を 250g とした以外は同じ条件でホップエキスの抽出分離を行なった。循環使用した二酸化炭素中の水分は、450ppm であり、分離槽において淡緑色のホップエキス 82.9 g を得た。抽残ホップペレットは 521.7 g であった。使用したホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表 1 に示した結果を得た。その結果、ホ

て淡緑色のホップエキス 88.3 g を得た。抽残ホップペレットは 580.3 g であった。

実施例 1 と同様に使用したホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表 1 に示した結果を得た。使用したホップペレット中に存在していた樹脂劣化生成物のうち、36.9% がホップエキスに同伴されて抽出されていた。

実施例 6

実施例 1 で用いたのと同様のホップペレット約 1 kg を 50℃ の恒温槽内で 18 時間放置し、故意に樹脂劣化生成物を生成させた原料（以下、劣化ホップペレットという）を調製した。このようにして調製した劣化ホップペレットの粉碎物 403 g を抽出槽に充填し、超臨界状態の二酸化炭素を用いて流通時間を 2 時間とした以外は実施例 1 と同様の条件でホップエキスの抽出分離を行った。

分離槽を出た二酸化炭素は、シリカゲル 500 g を充填した乾燥槽を通過することにより水分を除去した後、循環使用した。乾燥槽通過後の二酸化

炭素中の水分は165ppmであった。

約2時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において淡緑色のホップエキス21.3gを得た。抽残ホップペレットは352.7gであった。

実施例1と同様に使用した劣化ホップペレット及び得られたホップエキスを液体クロマトグラフにより分析し、表1に示した結果を得た。使用した劣化ホップペレット中に存在していた樹脂劣化生成物のうち、3.7%がホップエキスに同伴して抽出されたに過ぎなかった。

比較例2

実施例6で用いたのと同様の劣化ホップペレットの粉碎物398gを、抽出槽に充填し、超臨界状態の二酸化炭素を用い、乾燥槽に何も充填しない以外は実施例6と同様にしてホップエキスの抽出分離を行った。循環使用した二酸化炭素中の水分は1650ppmであった。

約2時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において淡緑色のホップエキス20.8gを得た。抽残ホップペレットは363.7gであった。

〔発明の効果〕

本発明により次の優れた効果が奏せられる。

- (1) 亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を抽剤としたホップエキスの抽出において、二酸化炭素を乾燥剤と接触させることにより二酸化炭素中の水分を除去したものを使用するだけでビールの品質に大きな影響を与える樹脂劣化生成物の少ない、高品位なホップエキスの製造を可能にした。
- (2) 抽剤として二酸化炭素を用いたことにより、残留有機溶剤の心配のない安全かつ衛生的なホップエキスを得ることが可能である。
- (3) 抽剤である二酸化炭素を循環使用することにより、ホップ特有の香気を保持したままのホップエキスが経済的に得られる。

このようにして得られた樹脂劣化生成物の少ないホップエキスはシャープな喉ごし爽やかな味わいを持つ、高品位ビールの製造に大いに有用なものである。

4. 図面の簡単な説明

実施例1と同様に使用した劣化ホップペレット及びホップエキスを液体クロマトグラフにより分析したところ、表1に示すとおり、使用した劣化ホップペレット中に存在していた樹脂劣化生成物のうち、43.1%が抽出されていた。

試験例

実施例4及び6、比較例1及び2で得られたホップエキスをを使用して、ビールを製造し、そのビールの官能評価を行った。官能評価は、ビール製造技術者6名で行ない、結果を表2に示す。なお、ホップエキスの使用量は製品ビールの苦味価が同じになるように調整した。

表2 得られたホップエキスをを使用したビールの官能評価

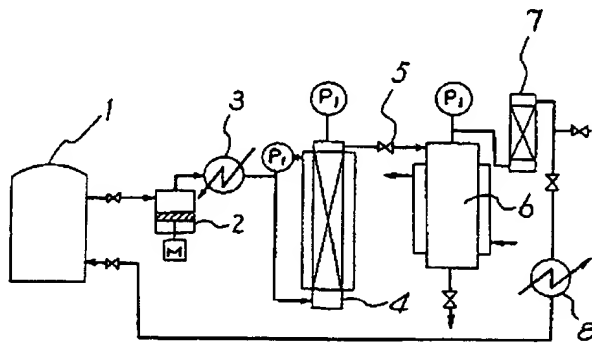
官能評価	実施例		比較例	
	4	6	1	2
酸化ホップ臭	なし	なし	ほとんど感じない	強い
苦味の強さ	適当	適当	適当	弱い
苦味の切れ	良い	良い	やや悪い	悪い
爽快感	良い	良い	良い	悪い
好き／嫌い	4／2	6／0	2／4	0／6

第1図は、本発明の実施態様を示すフローシートである。

1…二酸化炭素ホルダー、2…圧縮機、3…熱交換器、4…抽出槽、5…減圧弁、6…分離槽、7…乾燥槽、8…コンデンサー。

特許出願人 住友精化株式会社
サントリー株式会社
代理人弁理士 細田芳徳（ほか1名）

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第1部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)12月7日

【公開番号】特開平4-173082

【公開日】平成4年(1992)6月19日

【年通号数】公開特許公報4-1731

【出願番号】特願平2-300376

【国際特許分類第6版】

C12C 7/00

B01D 11/00

【FI】

C12C 9/02

B01D 11/00

手続補正書(自発)

平成9年10月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許第300376号



2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

名 称 サントリー株式会社

3. 代理人

居 所 〒540 大阪市中央区谷町2丁目8番1号 大手前M2ビル5階

頼田国際特許事務所 法 06(910)6733

氏 名 (9588) 弁護士 頼田 芳徳

4. 補正命令の日付

自発(出願審査請求書と同時提出)

5. 補正対象書類名

(1) 明細書

(2) 図面

6. 補正対象項目名

(1) 発明の詳細な説明

(2) 第1図

7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁下から8行目の「ホップ末」を「ホップ粉末」に補正する。

(2) 明細書第8頁第5行目の「その管理も厳密に」を「厳密な管理が」に補正する。

(3) 明細書第12頁下から4〜3行目の「ホップ末」を「ホップ粉末」に補正する。

(4) 別紙の通り、第1図を補正する。

以上

第 1 图

